

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-77940

⑬ Int.Cl.⁴

C 08 G 77/02

識別記号

NTZ

庁内整理番号

6561-4J

⑭ 公開 昭和63年(1988)4月8日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全6頁)

⑮ 発明の名称 真球状ポリメチルシルセスキオキサン粉末およびその製造方法

⑯ 特 願 昭61-221520

⑰ 出 願 昭61(1986)9月19日

⑱ 発 明 者 木 村 博 群馬県太田市西新町133番地 東芝シリコン株式会社内

⑲ 出 願 人 東芝シリコン株式会 東京都港区六本木6丁目2番31号
社

⑳ 代 理 人 弁理士 須山 佐一

明 細 書

1. 発明の名称

真球状ポリメチルシルセスキオキサン粉末
およびその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 粒子の形状が各々独立したほぼ真球状であり、粒度分布が平均粒子径の±30%の範囲であることを特徴とするポリメチルシルセスキオキサン粉末。

(2) 接触帯電量が-200～-2000 μ C/gである特許請求の範囲第1項記載のポリメチルシルセスキオキサン粉末。

(3) メチルトリアルコキシシランおよび/またはその部分加水分解縮合物またはメチルトリアルコキシシランおよび/またはその部分加水分解縮合物と有機溶剤との混合液を上層にし、アンモニアまたはアミンの水溶液および/またはアンモニアまたはアミンと有機溶剤との混合液を下層にして、これらの界面でメチルトリアルコキシシランおよび/またはその部分加水分解縮合物を加水分

解・縮合させることを特徴とする真球状ポリメチルシルセスキオキサン粉末の製造方法。

(4) メチルトリアルコキシシランがメチルトリメトキシシランである特許請求の範囲第3項記載の真球状ポリメチルシルセスキオキサン粉末の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

[発明の技術分野]

本発明は、ポリメチルシルセスキオキサン粉末およびその製造方法に係わり、さらに詳しくは粒子径の粒度分布がせまく、さらに接触帯電量の極めて大きい真球状ポリメチルシルセスキオキサン粉末およびその製造方法に関する。

[発明の技術的背景とその問題点]

従来より、メチルトリクロロシラン等の3官能性シランを加水分解・縮合することにより、ポリメチルシルセスキオキサンが得られることは知られている。例えば、ベルギー国特許第572,412号公報には、メチルトリクロロシランを噴霧中で加水分解させるか、または多量の水中に攪拌しながら

ら滴下して加水分解させ、固体状のポリメチルシルセスキオキサンを得る方法が記載されている。

しかしこの方法では、加水分解反応時の発熱が大きく、多量の塩化水系が副生するので装置が腐蝕されるという問題のほか、生成するポリメチルシルセスキオキサンに副生塩化水系と未加水分解のメチルトリクロロシランが残り、比較的多量の塩素原子が残存するという欠点があった。さらにこの方法では多量の水を使用することから生産効率が悪いという欠点もあった。

上記の欠点をなくす方法として、特開昭54-72300号公報には、塩素量が0.1～5.0重量%であり、メチルトリアルコキシシランおよび/またはその部分加水分解物を、アルカリ土類金属水酸化物またはアルカリ金属炭酸塩を含む水溶液中で、加水分解・縮合させる方法が開示されている。

しかし、この方法では生成するポリメチルシルセスキオキサン粉末にアルカリ土類金属やアルカリ金属が比較的多量に残存するので、各種合成樹脂用充填材等に利用する場合、吸湿しやすいとい

う問題があった。またこの方法では、原料のメチルトリアルコキシシランおよび/またはその部分加水分解物の塩素量を0.1～5.0重量%に調整しなければならないという難点もあった。

本発明者は、先にメチルトリアルコキシシランおよび/またはその部分加水分解縮合物を、該シランおよび/またはその部分加水分解縮合物中に存在する塩素原子を中和するのに充分な量に触媒量を加えた量のアンモニアまたはアミンの水溶液下で加水分解・縮合させることによって、前述の問題点を解決し、自由流動性に優れたポリメチルシルセスキオキサンを得ることに成功した(特開昭60-13813号公報)。この方法により有機粉体としてのポリメチルシルセスキオキサンの新たな有用性が見出されたが、さらに有機粉体としての粒子形状等の品質付与が必要とされ、その改善が望まれていた。

[発明の目的]

本発明は粒子形状の均一性、極めて大きな接触帯電量を有する等の品質特性を付与したポリメチ

ルシルセスキオキサン粉末とその製造方法を提供することを目的とする。

[発明の構成]

本発明者は、このような品質特性に優れたポリメチルシルセスキオキサンを得るべく、鋭意研究を重ねた結果、メチルトリアルコキシシランをアンモニアまたはアミンの水溶液下で加水分解・縮合反応を行なう際に、適切な攪拌条件を設定することによりこのようなポリメチルシルセスキオキサン粉末が得られることを見出し、ここに発明をなすに至った。

すなわち本発明は、メチルトリアルコキシシランおよび/またはその部分加水分解縮合物またはメチルトリアルコキシシランおよび/またはその部分加水分解縮合物と有機溶剤との混合液を上層にし、アンモニアまたはアミンの水溶液および/またはアンモニアまたはアミンと有機溶剤との混合液を下層にして、これらの界面でメチルトリアルコキシシランおよび/またはその部分加水分解縮合物を加水分解・縮合させて、粒子の形状が各

々独立したほぼ真球状であり、粒度分布が平均粒子径の±30%の範囲であるポリメチルシルセスキオキサン粉末を製造することを特徴としている。

本発明における原料のメチルトリアルコキシシランおよびその部分加水分解縮合物は、例えば公知の方法によりメチルトリクロロシランを適当なアルコールでアルコキシ化したものでよい。このメチルトリアルコキシシランは、アルコキシ化反応に使用するアルコールの種類により、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリアプロポキシシラン、メチルトリアブトキシシラン等が得られ、またメチルトリアルコキシシランを完全に加水分解するのに要する理論量より少量の水を存在させることにより得られるメチルトリアルコキシシランの部分加水分解縮合物を用いてもよい。これらのメチルトリアルコキシシランのうち、生産効率からメチルトリメトキシシランを用いることが好ましい。

本発明においては、アルコキシ化反応によって得られたメチルトリアルコキシシランまたはその

部分加水分解縮合物中に副生する塩化水素または未反応のメチルクロロシランとして存在する塩素原子の量は、特に限定されるものではない。

本発明におけるアンモニアまたはアミン類は、メチルトリアルコキシシラン中に残存する塩素原子の中和剤であり、かつメチルトリアルコキシシランの加水分解・縮合反応の触媒である。このアミン類としては、モノメチルアミン、ジメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、エチレンジアミン等が例示される。

本発明に用いるアンモニアまたはアミン類としては、毒性が少なく、除去が容易で、しかも安価なことからアンモニアが有利であり、一般に市販されているアンモニア水溶液（濃度28%）を使用することができる。

これらのアンモニアおよびアミン類の使用量は、メチルトリアルコキシシランまたはその部分加水分解縮合物中に存在する塩素原子を中和するのに十分な量に触媒量を加えた量であるが、除去等の点で必要最小限にとどめるべきである。アンモニ

分解縮合物のアルコキシ基、もしくは未反応のクロロシランの塩素原子を加水分解するのに必要な理論量の2倍以上の水を含む量があればよい。特に上記アミン類の水溶液の使用量に上限はない。しかし、水溶液の使用量が多くなると、反応工程上不利であり、反応時間も長くなる。逆にあまり使用量が少なくなると、副生するアルコールにより加水分解反応が阻害されて反応時間が長くなり、またほぼ真球状である本発明の目的物は得られない。

本発明におけるほぼ真球状のポリメチルシルセスキオキサン粉末を得るための加水分解・縮合反応は、以下のようにして行なう。

すなわち、攪拌羽根のついた容器中に、アンモニアまたはアミン類の水溶液あるいはアンモニアまたはアミン類の水と有機溶剤との混合液（以下アルカリ溶液と記す。）とメチルトリアルコキシシランおよび／またはその部分加水分解縮合物とを、下層にアルカリ溶液層、上層にメチルトリアルコキシシランおよび／またはその部分加水分解

縮合物層の2層状態となるように仕込む。次いで、この2層の溶液を適度な攪拌速度で攪拌しながら界面でメチルトリアルコキシシランとアルカリ溶液との加水分解・縮合反応を徐々に行なう。反応が進行するにつれ、球状粒子が生成され、下層のアルカリ溶液層に移行し、下層は乳白色に変化する。

アおおよびアミン類の使用量が少なすぎると、アルコキシシラン類の加水分解、さらには縮合反応が進行せず目的物が得られない。

アンモニアまたはアミン類は、水溶液または水と有機溶剤との混合液の水溶液として用いられる。この有機溶剤としては、メタノール、エタノール、プロピルアルコール、n-ブタノール、iso-ブタノールのようなアルコール類；ジメチルケトン、メチルエチルケトン、アセトンのようなケトン類；脂肪族炭化水素系溶剤；トルエン、キシレンのような芳香族炭化水素系溶剤等が例示される。トルエン、キシレンのような芳香族炭化水素系溶剤を使用する場合は、メチルトリアルコキシシランおよび／またはその部分加水分解縮合物と均一に混合して用いる。

有機溶剤の配合量は特に規制されないが、水と有機溶剤の合計量の100重量部に対し20重量部以下であることが好ましい。

アンモニアおよびアミン類の水溶液の使用量は、メチルトリアルコキシシランまたはその部分加水

分解縮合物層の2層状態となるように仕込む。次いで、この2層の溶液を適度な攪拌速度で攪拌しながら界面でメチルトリアルコキシシランとアルカリ溶液との加水分解・縮合反応を徐々に行なう。反応が進行するにつれ、球状粒子が生成され、下層のアルカリ溶液層に移行し、下層は乳白色に変化する。

この反応における攪拌条件は、攪拌羽根の形状、アルカリ溶液の組成などにより変わるが、目的物の真球状かつ粒度分布の狭い粒子を得るためには、2~100r.p.m.程度の速度で行なうことが好ましく、さらに好ましくは5~50r.p.m.である。攪拌速度が大きすぎると、反応前のメチルトリアルコキシシランおよび／またはその部分加水分解縮合物が、アルカリ溶液中に巻き込まれ、アルカリ溶液中で加水分解・縮合反応が急速に起こるため、粒子が团聚してしまう。また攪拌速度が小さすぎると、界面反応によって生成する粒子が、下層のアルカリ溶液中で分散しにくく、沈降して凝集し塊状になってしまう。

また、この加水分解・縮合反応の温度は特に規制されないが、メチルトリアルコキシシランの沸点以下になるように調整すべきである。例えばメチルトリメトキシシランの場合は、50℃以下で行なうことが好ましい。

上記条件により、上層のメチルトリアルコキシシランの層が消失するまで反応を行ない、さらに攪拌を続ける。この攪拌の時間および温度は、その製造量等により変わるが、1～10時間程度が妥当で、また必要に応じて約50℃程度に昇温してもよい。

次いで、ディスパージョンを金網を通して抜き取り、遠心分離法あるいは遠心濾過法等により脱水を行ない、得られたペースト状物を 100～220℃で加熱乾燥後、ジェットミル粉碎機などを用いて解砕を行なうことにより、少なくとも95%以上のものがほぼ真球状で、接触帯電量が $-200 \sim -2000 \mu\text{C/g}$ であるポリメチルシルセスキオキサン粉末が得られる。

〔発明の効果〕

第 1 表

	A 1	A 2	A 3	A 4
28% アンモニア水溶液	50	100	140	3
水	3950	3900	3860	3997

実施例 1

温度計、還流器および攪拌機のついた 4 ツロフラスコにアンモニア水溶液 A 1 を 4000 部とり、100 r. p. m で 10 分間攪拌して均一なアンモニア水溶液にした。このアンモニア水溶液に、塩素原子換算量で 10 ppm のメチルトリメトキシシラン 600 部を、5 r. p. m で攪拌機を回しながらアンモニア水溶液中に混ざらないようにすまやかに加え、上層にメチルトリメトキシシラン層、下層にアンモニア水溶液層の 2 層状態になるようにした。次いで攪拌機の攪拌速度を 20 r. p. m にして 2 層状態を保ちながらメチルトリメトキシシランとアンモニア水溶液との界面において加水分解・縮合反応を進行させた。反応が進むにつれ、反応物は下層に徐々に

本発明の製造方法により、はじめて真球状ポリメチルシルセスキオキサン粉末を得ることができ。本発明で得られる真球状ポリメチルシルセスキオキサン粉末は、合成樹脂の充填剤および添加剤として、例えば合成樹脂フィルム、紙などのすべり性の付与や離型性付与剤として用いられる。特に粒径分布が極めて狭いことから、前述の効果をもたせる塗料などにおいてその薄膜の厚さが厳しく管理されるような用途に適している。

また接触帯電量が大きいことから、異種粉体の帯電量の調整が少量の添加で可能となる。

〔実施例〕

以下、本発明の実施例について説明する。なお、実施例中の部はすべて重量部を示す。

まず、水と 28% の濃度のアンモニア水溶液を第 1 表に示す割合で容器内で攪拌し、アンモニア水溶液 A 1～A 4 を得た。なお、表中の配合量を示す数字は部を表わす。(以下同じ。)

に沈降し、下層は反応物が浮遊して白濁し、上層のメチルトリメトキシシラン層は、徐々に層が薄くなり、約 3 時間で目視で消失した。さらに温度を 50～60℃に保ち、同条件で 3 時間攪拌を行った後、25℃に冷却した。次いで析出した生成物を

100 メッシュの金網で濾過後、遠心分離により脱水してケーキ状にし、このケーキ層を 200℃の乾燥器中で乾燥させた。これをラボジェットを用いて解砕して、白色粉末を得た。

このようにして得たポリメチルシルセスキオキサン粉末を、電子顕微鏡で観察したところ、粒子径の X 軸と Y 軸の比が 1.0～1.2 であるほぼ真球状であり、平均粒子径が約 $1.9 \mu\text{m}$ ($1.7 \sim 2.1 \mu\text{m}$) のものであった。また接触帯電量を接触帯電量測定器(東芝ケミカル(株)製)にてブローオフ法により測定したところ、その結果は $-1000 \mu\text{C/g}$ であった。

実施例 2～5

第 2 表に示す配合および反応時の攪拌速度以外は実施例 1 と同一条件で、メチルトリメトキシシ

ランの加水分解・縮合反応を行ない、第2表に示すポリメチルシルセスキオキサン粉末を得た。

比較例1～2

本発明との比較のため、比較例1として、メチルトリメトキシシランとアンモニア水溶液とが混合するように攪拌速度を大きくして、第2表に示す配合によりメチルトリメトキシシランの加水分解・縮合反応を行った。また比較例2として、反応途中の生成物が下層の底に沈降し堆積するように攪拌速度を小さくして、第2表に示す配合によりメチルトリメトキシシランの加水分解・縮合反応を行った。以上のようにして得た各々のポリメチルシルセスキオキサン粉末は、第2表に示すとおりである。

(以下余白)

第2表

		実施例				比較例	
		2	3	4	5	1	2
生成物	メチルトリ メトキシシラン、部	600	600	400	700	600	400
	アンモニア 水溶液、部	A2	A1	A3	A4	A2	A3
	攪拌速度、r.p.m.	15	30	15	30	300	1
	粒子形状	ほぼ真球状				5～100個の 粒子が懸着	塊状 (ゲル状)
	粒子径、 μm	1.2	2.5	0.9	4.5	5～20	測定せず
	粒子のX軸/Y軸比	1.15	1.05	1.20	1.01	測定出来ず	測定出来ず
有 機 溶 剤	アマニ油吸油量、 ml/100g	61	52	62	50	180	—
	接触帯電量、 $\mu\text{C/g}$	-1350	-900	-1300	-450	-150	測定せず

実施例6～8

第3表に示す量のA2のアンモニア水溶液と有機溶剤を実施例1で用いたフラスコにとり 100 r.p.m で10分間攪拌して均一にした後、実施例1と同様にしてメチルトリメトキシシラン 600部を加え、攪拌速度を15r.p.m とする以外は実施例1と同一条件で反応させ、第3表に示すそれぞれほぼ真球状のポリメチルシルセスキオキサン粉末を得た。

実施例9

有機溶剤としてトルエンをあらかじめメチルトリメトキシシランと混合して用いた以外は、実施例6と同一条件で反応させ、第3表に示すほぼ真球状のポリメチルシルセスキオキサン粉末を得た。

(以下余白)

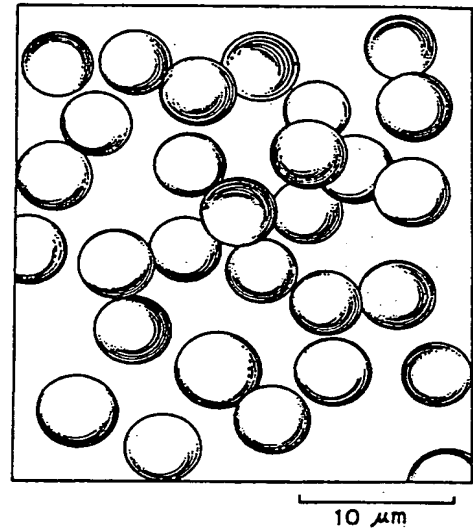
第3表

		実施例			
		6	7	8	9
生成物	メチルトリ メトキシシラン	600	600	600	600
	アンモニア 水溶液 A2	4000	4000	4000	4000
	アセトン	100			
	メタノール		100		
	イソブタノール			100	
	トルエン				50
生 成 物	粒子形状	ほぼ真球状			
	平均粒子径、 μm	1.1 (0.8～1.3)	1.3 (1.0～1.5)	2.7 (2.5～2.8)	1.1 (1.0～1.2)
	アマニ油吸油量、 ml/100g	59	55	51	55
	接触帯電量、 $\mu\text{C/g}$	-1450	-1400	-700	-1480

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の一実施例の拡大図、参考図は本発明の一実施例の拡大写真である。

出願人 東芝シリコン株式会社
代理人弁理士 須山 佐一



第1図

手続補正書(方式)

昭和61年12月12日

特許庁長官殿

1. 事件の表示 特願昭61-221520号

2. 発明の名称

真球状ポリメチルシルセスキオキサン粉末
およびその製造方法

3. 補正をする者

事件との関係・特許出願人

東芝シリコン株式会社

4. 代理人

東京都千代田区神田多町2丁目1番地

神田東山ビル 電話03(254)1039

(7784)弁理士 須山 佐一

5. 補正命令の日付

昭和61年11月25日(発送日)

6. 補正の対象

明細書の図面の簡単な説明

7. 補正の内容

明細書の第19頁第2~3行の「、参考図は

本発明の一実施例の拡大写真」を削除する。

以上

